

电磁搅拌过程中镁合金半固态浆料初生相颗粒的团簇行为

张小立^{1,2}, 凌向军¹, 李廷举³, 谢水生⁴, 金云学^{1,2}

(1. 江苏科技大学 金属液态成形实验室, 苏州 215600; 2. 江苏科技大学 材料科学和工程学院, 镇江 212003;
3. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024; 4. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 利用旋转电磁场搅拌制备 AZ91D 镁合金半固态浆料, 在 570~600 °C 间不同温度下浇注金属型试样, 观察和分析不同固相率铸件的微观组织。结果表明: 较低固相率($f_s \leq 25\%$)铸件由 α -Mg 等轴晶和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相组成基体组织, 初生固相颗粒以松散的聚团形式分散其中; 而在相对较高固相率($36\% \leq f_s \leq 45\%$)铸件中, 浇注温度降低, 初生相颗粒数目的剧增和浆料黏度的增大使得初生相颗粒在电磁搅拌形成的黏性剪切作用下相互间发生摩擦和挤压塑性变形, 从而在高温条件下焊合形成紧密的团簇结构, 且聚团中初生相颗粒间的晶界表现为低能量的直线型晶界。

关键词: 镁合金; 半固态; 初生相颗粒; 电磁搅拌; 团簇行为

中图分类号: TG146.2; TG249

文献标志码: A

Agglomerating behavior of primary solid particles in magnesium alloy semisolid slurry during electromagnetic stirring

ZHANG Xiao-li^{1,2}, LING Xiang-jun^{1,2}, LI Ting-ju³, XIE Shui-sheng⁴, JIN Yun-xue^{1,2}

(1. Laboratory of Liquid Metal Forming, Jiangsu University of Science and Technology, Suzhou 215600, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
4. Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: AZ91D magnesium alloy semisolid slurry was prepared using rotating electromagnetic stirring, and the molded samples were obtained at different pouring temperatures from 570 °C to 600 °C, then the microstructures were characterized in detail and linked to the corresponding solid volume fraction. The results indicate that the incompact structure agglomerating a few primary solid particles, which disperses in the matrix consisting of α -Mg equiaxed dendrite and network distributed Mg₁₇Al₁₂ precipitates, is observed within structures of low solid fraction (f_s) no more than 25%. Meanwhile, for the samples with a higher solid fraction, i.e. $36\% \leq f_s \leq 45\%$, due to the reduction in the casting pouring temperature, increasing both the number of primary solid phase and the viscosity of slurry, brings the interaction among the primary particles within vigorously stirring melt, and thus causing slide, friction and plastic deformation between or among the neighboring solid particles. So the primary particles are welded together to form clusters at high temperature and exhibit low energy line-type crystal boundaries.

Key words: magnesium alloy; semisolid; primary solid particles; electromagnetic stirring; agglomerating behavior

半固态金属加工的核心是生产具有触变性和伪塑性流变特性(剪切变稀)液固两相共存的浆料, 这种浆

料的结构特征区别于传统铸造工艺中得到的树枝晶结构, 而是球形或非枝晶形态的微观结构。这种建立在

基金项目: 江苏省高校博士基金资助项目(35060815)

收稿日期: 2011-09-09; 修订日期: 2012-03-29

通信作者: 张小立, 讲师, 博士; 电话: 15952871523, 0512-56731518; E-mail: houyizh@126.com

球形结构或者说触变性结构上开发出来的新工艺称之为半固态金属加工^[1-3]。对于半固态金属浆料的流变特性, 研究人员认为是浆料在外力作用下初生相颗粒间的聚合与离散行为的结果, 即在机械搅拌或电磁搅拌作用下初生相颗粒发生分离, 而无剪切作用时则形成聚团^[4-5]。然而, 电磁搅拌制备的铝合金半固态浆料淬火组织表明, 在二维上看起来分散的初生 α -Al 晶粒在三维上是相互连接的^[6]。同时, 有关研究还指出在机械搅拌作用下形成的玫瑰晶粒或球形晶粒实际上是一些变形树枝晶^[6-7]。本文作者对镁合金金属液在冷却过程中采用电磁搅拌, 等间隔时间淬火取样, 观察试样的微观组织, 分析初生相形貌、数量和分布来解析电磁搅拌过程中初生相颗粒的聚集行为。

1 实验

AZ91D 镁合金是目前最常用的商业性合金, 其成分(质量分数, %)如下: 8.5%~9.5%Al, 0.45%~0.9%Zn, 0.17%~0.4%Mn, Si、Fe、Cu 和 Ni 的含量均低于 0.001%, 其余为 Mg。合金的液、固相线温度区间为 470~595 °C, 其显微组织由 α -Mg 树枝晶和网络状分布的 β -Mg₁₇Al₁₂ 析出相组成^[8]。

自行设计和制造了用于近液相线等温处理合金并利用电磁搅拌制备半固态浆料的实验装置, 如图 1 所示。主要由电磁搅拌器(功率为 20 kW)及其冷却装置、加热带及其控制系统、不锈钢坩埚和测温热电偶等部

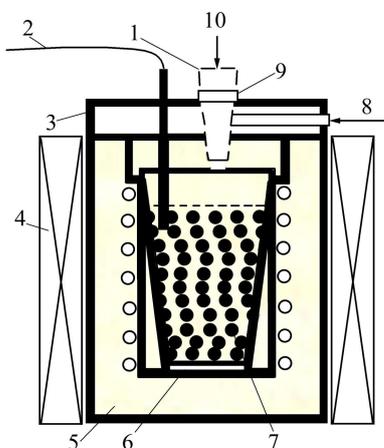


图 1 电磁搅拌实验装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of experimental apparatus of EM-stirrer: 1—Volumetric feeder; 2—Thermocouples (upper and lower); 3—Furnace cover; 4—EM-stirrer; 5—Heating bands; 6—Stainless steel crucible; 7—Alloy slurry; 8—Argon; 9—Elevated temperature valve; 10—Mg alloy scraps

分组成。将镁合金小块供给料加入不锈钢坩埚中, 利用外部电阻炉加热, 待温度升至 300 °C 时, 通入氩气保护, 防止镁合金氧化和燃烧。当温度升至实验设定值(620~640 °C)且保温 30 min 后, 开动电磁搅拌器, 对镁合金熔体持续搅拌, 搅拌的金属熔体以 0.8 °C/min 冷却速度降至液、固两相区间, 最终半固态浆料浇入金属型中快速冷却成形, 制备分析试样。

在铸件上截取试样, 分别用不同粒度的 SiC 砂纸对试样进行粗抛后, 再采用 0.5 μ m 粒度的金刚石糊进行精抛, 制样完毕后采用光学显微镜(MeF4)观察组织以及图像分析仪定量采集微观组织特征参数, 并使用扫描电镜 SEM(JSM-5600LV)进一步分析。同时利用电子探针(EPMA-1600)分析检测铸件的成分分布。

2 实验结果

在液、固相温度区间内流变浇铸一系列合金试样, 浇注温度为 570~600 °C, 固相率 f_s 在 3%~45% 之间。固相率 f_s 根据浇注温度通过 Scheil 方程计算^[9]:

$$f_s = 1 - \left(\frac{T_m - T}{m_1 c_0} \right)^{-1/(1-k)} \quad (1)$$

式中: m_1 是 Mg-Al 合金二元相图液相线的斜率; k 是溶质分配系数; c_0 是指合金中溶质 Al 的含量; T_m 和 T 分别表示纯 Mg 的熔点以及浇注温度。

2.1 铸件的微观组织

为了观察初生相的形貌和分布, 抛光试样表面采用 3% 的硝酸酒精溶液进行腐蚀。图 2 所示为低倍视角下不同固相率(f_s)试样的典型微观组织。由图 2 可知, 所有试样都显示出球形晶结构特征, 由初生固相 α -Mg 固溶体(浇注温度下的固相晶粒, 图 2 中白色部分)和基体组织(图 2 中黑色部分)组成。另外一个特征就是初生相颗粒以聚团或簇串的形式存在, 且随着固相率的增加, 单个聚团内固相颗粒的数目增多, 同时, 作为基体的液相在凝固后的组织很均匀, 由 α -Mg 等轴枝晶和网络状分布 β -Mg₁₇Al₁₂ 相组成, 如图 3 所示。

图 4 所示为不同固相率铸件的微观组织。其中: 图 4(a)和(b)所示的较低固相率(f_s 分别为 9% 和 21%)组织中初生相颗粒形貌近乎球形, 以松散的聚团形式分散在组织均匀的基体中, 基体由等轴 α -Mg 枝晶和网络状分布的 β -Mg₁₇Al₁₂ 组成。而对于高固相率的铸件组织, 如图 4(c)和(d)所示固相率分别为 36% 和 40% 的金相组织, 初生相和共晶组织增多, 基体组织中 α -Mg

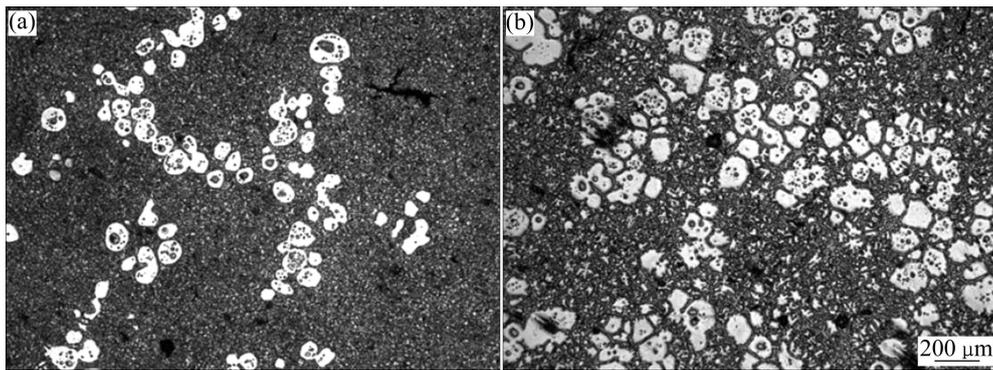


图2 不同AZ91D镁合金试样的典型微观组织

Fig. 2 Typical microstructures of AZ91D Mg alloys with different solid phase fractions: (a) $f_s=11\%$; (b) $f_s=40\%$

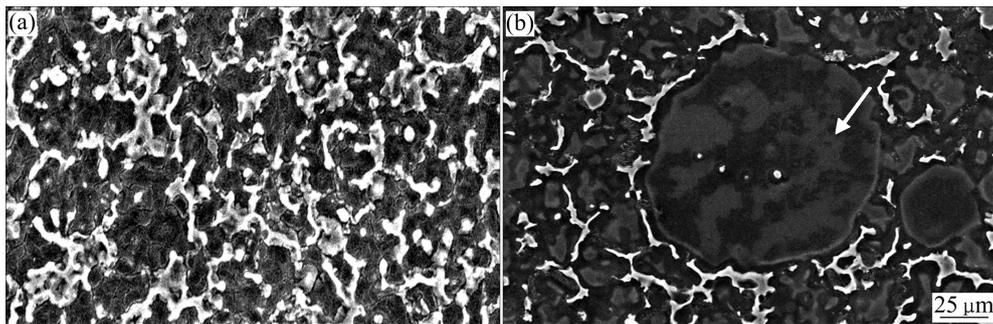


图3 AZ91D镁合金试样微观组织的SEM像

Fig. 3 SEM images of AZ91D Mg alloy samples' microstructure: (a) Liquid matrix consisting of α -Mg and β -Mg₁₇Al₁₂; (b) Primary solid particles containing entrapped liquid droplets

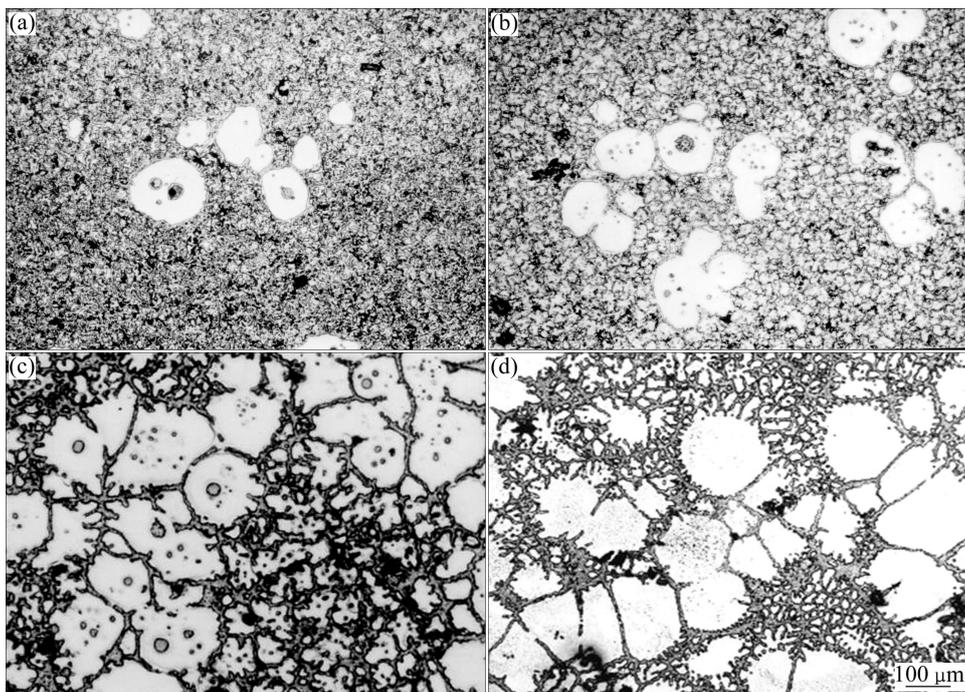


图4 不同固相率AZ91D镁合金铸件的微观组织

Fig. 4 Microstructures of AZ91D Mg alloy casting samples with different solid phase fractions: (a) $f_s=9\%$; (b) $f_s=21\%$; (c) $f_s=36\%$; (d) $f_s=40\%$

枝晶减少, 球状初生颗粒紧密焊接在一起构成聚团, 聚团中初生相晶界几乎都是直线, 固相率为 40% 的组织尤其明显, 并且晶界相互平行居多, 曲折的晶界极少, 表明这些晶界都是低能量的晶界重合位置^[10]。不同固相率试样微观组织的特征参数分析结果表明: 浇铸温度越低, 初生相颗粒数目明显增多, 颗粒直径增大, 基体组织中的 α -Mg 枝晶尺寸减小。同时, 固相率增加主要是新生晶粒、而不是已存在的初生颗粒外延生长造成的^[11]。

2.2 电子探针成分分析(EPMA)

对试样的主要合金元素 Al 成分的分布采用电子探针(EPMA1600)进行分析。选择初生相 α -Mg 颗粒, 如图 5(a)所示; 图 5(b)所示则是穿过晶粒和晶界区域中 Al 成分的分布曲线。从图 5 可以看出, 晶界处以及共晶组织(如晶粒内部包裹的小液滴)的 Al 含量远高于晶粒内部的铝含量。初生 α 相颗粒内平均 Al 含量低于名义成分, 这是在非平衡凝固条件下形成的。由 α -Mg 枝晶和 β -Mg₁₇Al₁₂ 组成的共晶混合物在晶界析出。通过对图像二维的定量分析计算出初生相颗粒内被包裹的小液滴体积分数为 0.9%~1.4%。这些小液滴的成因是在加热和凝固过程中晶粒发生 Ostwald 熟化和合并过程中产生的, 它们不仅对半固态金属的流变性能产生很大的影响, 同时对铸件的力学性能也具有影响^[12]。

低固相率的初生固相颗粒在凝固过程中基本维持单个晶粒形貌, 呈圆形的二维轮廓。随着固相率的增加, 在电磁搅拌作用下, 初生固相颗粒间由于摩擦和

挤压作用, 晶界发生变形并焊接在一起, 形成直线型的低角度晶界, 如图 4(c)和(d)所示。从图 4(c)和(d)可以看出, 这些球形初生相颗粒与液相基体接触的边缘都带有外延生长凸起(Protrusion)^[13], 图 5(a)中更清楚地显示出凸起的形貌。在与其他初生颗粒接触的部位, 这种凸起基本消失。位于初生相颗粒间接触部位外延生长凸起的消失, 除了生长空间的限制, 另一个原因就是颗粒间的挤压变形以及随后的焊接。由于存在凸起不完全熔化的情况, 残留的凸起之间就会形成富含溶质的金属熔池, 在晶粒生长过程中包围封闭, 从而在凝固组织中形成了岛链状的共晶微粒, 如图 6 中箭头所示。这种共晶微粒更多地是在制样过程中脱落而留下微坑。分散着初生颗粒及其聚团的半固态浆料在金属型内的凝固过程中, 这些颗粒聚团间发生碰撞和烧结, 且单个存在的初生颗粒和聚团发生同样的行为。如图 6(a)中晶粒 A 焊接在聚团上, 图 6(b)所示为穿过聚团内颗粒及其晶界的 Al 成分分布曲线。从图 6 可以看出, 焊接晶界处 Al 成分分布和晶粒内部成分分布一致, 而在晶粒边缘残留凸起之间形成的组织中 Al 含量则较高。

3 分析与讨论

施加在液态金属中的旋转电磁场依靠电磁感应产生的 Lorentz 力驱动金属液作旋转流动, 同时在水平方位上的边界层中由于离心力和径向压力梯度间的不平衡性在径向平面上产生次级流动^[14-15]。半固态金属

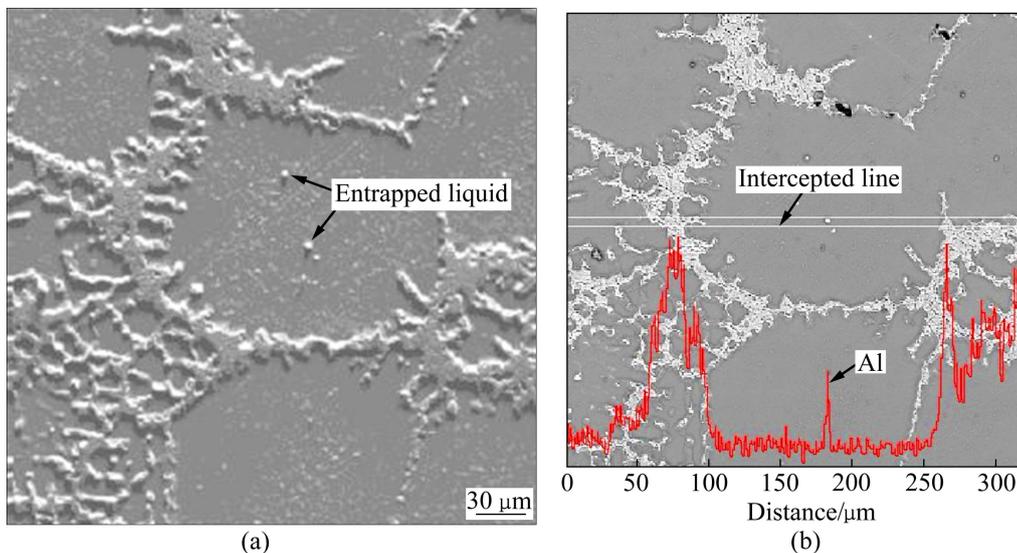


图 5 固相率为 25% 的 AZ91D 铸件组织的 EPMA 像

Fig. 5 EPMA images of as-cast AZ91D microstructures with f_s of 25%: (a) Selected primary grain; (b) Al content distribution curve

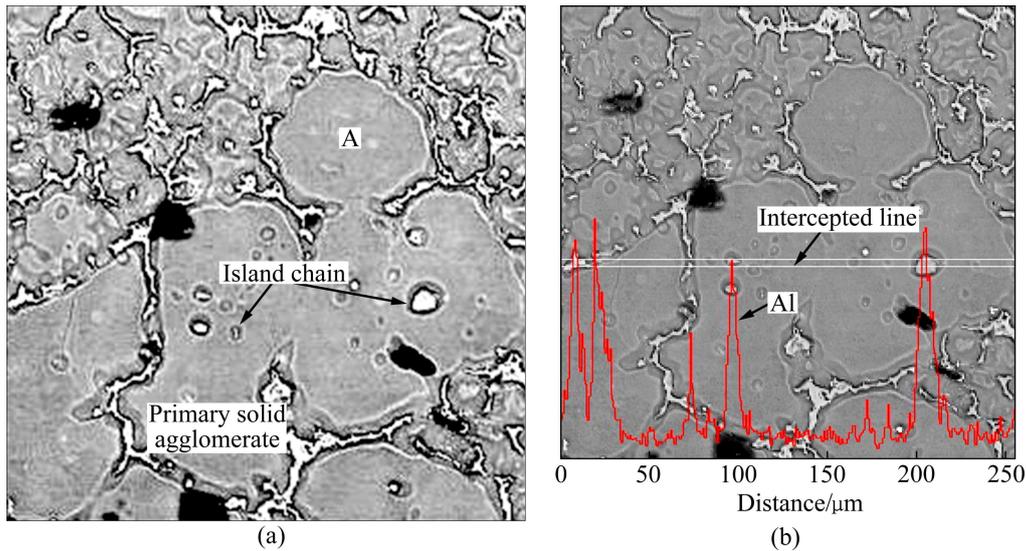


图6 固相率为36%的铸件组织的EPMA像

Fig. 6 EPMA image of as-cast AZ91D microstructures with f_s of 36%: (a) Selected agglomerate; (b) Al content distribution curve

浆料是非牛顿体,在剪切作用下呈伪塑性和触变性的流变特性。实际上,当旋转电磁场作用于整个坩埚内的熔体时,熔体在电磁力驱动下作旋转运动的过程中,受切向变形和径向挤压的作用。初生固相颗粒裹在熔体中便随之流动。在粘滞力即流体内部摩擦力的作用下,当两个或两个以上的固相颗粒碰撞在一起时,在降低界面能的驱动下,这些颗粒倾向于烧结合并,同时由于剪切作用,这些颗粒的一个或数个又被分开。由于固相率的增加主要依赖于颗粒数目的增多,因此,颗粒间碰撞几率大大增加,同时浇注温度的降低大大提高了半固态金属浆料的黏度^[4],促进了在搅拌过程中相邻颗粒间发生摩擦和挤压作用。由于处在熔点温度的金属初生固相颗粒极易延展,在外力作用下只能发生弯曲而不是断裂,这就意味着颗粒间塑性变形的发生^[15]。因此,在强烈的电磁搅拌作用下,金属半固态浆料中颗粒间发生挤压变形,如图4(c)所示固相率为36%的合金结构组织金相,这种变形在固相率增至40%时尤为明显,初生颗粒晶界基本都是直线,如图4(d)所示。在金属浆料中生长的初生相晶粒本身温度稍高于周围的液相环境^[16],固相颗粒在生长过程中需要释放潜热,从而提高局部温度,同时由于颗粒间的摩擦和碰撞产生的热量促进了局部温度的上升,因此,固相颗粒间接触部位重新熔化,导致在半固态浆料连续缓慢冷却过程中固相颗粒间的焊合^[17]。综上所述,半固态浆料中固相颗粒间发生的塑性变形将保留在最终凝固组织中,并在二维的金相照片中表现为直线型的低角度晶界。

4 结论

1) 对于固相率 $f_s \leq 25\%$ 的铸件, AZ91D 镁合金微观组织是由 α -Mg 等轴晶和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相组成的基体组织,初生固相颗粒以松散的聚团形式分散在其中。

2) 在降低温度浇注的固相率 $f_s \geq 36\%$ 铸件中,微观组织由两个不同的部分组成:初生颗粒聚团和基体组织,且聚团中初生相颗粒间的晶界表现为低能量的直线型晶界。

3) 在较高固相率的铸件中,初生相颗粒数目的剧增和浆料粘度的增大使得初生相颗粒在电磁搅拌形成的黏性剪切作用下,相互间发生摩擦、挤压塑性变形,从而在高温条件下焊合形成紧密的团簇结构。

REFERENCES

- [1] FLEMINGS M C. Behavior of metal alloys in the semisolid state [J]. Metall Trans A, 1991, 22: 957-981.
- [2] KIRKWOOD D H. Semisolid metal processing [J]. Inter Mater Rev, 1994, 39(5): 173-189.
- [3] FAN Z. Semisolid metal processing [J]. Inter Mater Rev, 2002, 47(2): 49-85.
- [4] ATKINSON H V. Modelling the semisolid processing of metallic alloys [J]. Prog Mater Sci, 2005, 50: 341-412.
- [5] FAN Z, CHEN J Y. Modeling of rheological behavior of semisolid metal slurries: Part 1. Theory [J]. Mater Sci Technol,

- 2002, 18: 237–242.
- [6] NIROUMAND B, XIA K. 3D study of the structure of primary crystals in a rheocast Al-Cu alloy [J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 283: 70–75.
- [7] SMEULDERS R J, MISCHGOFSKY F H, FRANKENA H J. Direct microscopy of alloy nucleation, solidification and ageing (coarsening) during stir casting [J]. *J Cryst Growth*, 1986, 76: 151–169.
- [8] CZERWINSKI F. Near-liquidus molding of Mg-Al and Mg-Al-Zn alloys [J]. *Acta Mater*, 2005, 53: 1973–1984.
- [9] FLEMINGS M C. Solidification processing [M]. New York: McGraw-Hill, 1974: 127.
- [10] APAYDIN N, PRABHAKAR K V, DOHERTY R D. Special grain boundaries in rheocast Al-Mg [J]. *Mater Sci Eng A*, 1980, 46: 145–150.
- [11] ZHANG X L, LI T J, TENG H T, XIE S S, JIN J Z. Semisolid processing AZ91 magnesium alloy by electro-magnetic stirring after near-liquidus isothermal heat treatment [J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 475: 194–201.
- [12] CZERWINSKI F. On the generation of thixotropic structures during melting of Mg-9%Al-1%Zn alloy [J]. *Acta Mater*, 2002, 50: 3265–3281.
- [13] CZERWINSKI F, ZIELINSKA-LIPIEC A, PINET P J, OVEREKE J. Correlating the microstructure and tensile properties of a thixomolded AZ91D magnesium alloy [J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 1225–1235.
- [14] 陈兴润, 张志峰, 徐俊, 石力开. 电磁搅拌法制备半固态浆料过程电磁场、流场和温度场的数值模拟[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5): 937–945.
- CHEN Xing-run, ZHANG Zhi-feng, XU Jun, SHI Li-kai. Numerical simulation of electromagnetic field, flow field and temperature field in semisolid slurry preparation by electromagnetic stirring [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 937–945.
- [15] MAO Wei-min, ZHEN Zi-sheng, CHEN Hong-tao. Microstructures of AZ91D alloy solidified during electromagnetic stirring [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(1): 72–76.
- [16] PILLING J, HELLAWELL A. Mechanical deformation of dendrites by fluid flow [J]. *Metall Mater Trans A*, 1996, 27: 229–232.
- [17] MOLENAAR J M M, KATGERMAN L, KOOL W H. On the formation of the stircast structure [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21: 389–394.

(编辑 陈卫萍)